

**POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITION AND ITS PRODUCTION**

Patent Number: JP9118792  
Publication date: 1997-05-06  
Inventor(s): NISHIWAKI TETSUO; FUJITA TAKASHI; SANO HIROSHIGE  
Applicant(s):: MITSUBISHI CHEM CORP  
Requested Patent: ☐ JP9118792  
Application Number: JP19950279096 19951026  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08L23/10 ; C08K3/34  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a highly stiff and highly heat-resistant composite material comprising a polypropylene resin and a layered silicate.

**SOLUTION:** This polypropylene resin compsn. comprises 99.9-90wt.% propylene homopolymer or copolymer of propylene and ethylene and/or a 4-12C &alpha;-olefin and 0.1-10wt.% layered silicate dispersed therein with a particle size of 0.5μm or lower and is produced by (co)polymerizing propylene alone or together with ethylene and/or a 4-12C &alpha;-olefin in the presence of a stereoregular polymn. catalyst and a layered silicate.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-118792

(43) 公開日 平成9年(1997)5月6日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/10	K E F		C 0 8 L 23/10	K E F
C 0 8 K 3/34			C 0 8 K 3/34	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-279096

(22) 出願日 平成7年(1995)10月26日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 西脇 哲雄夫

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号  
三菱化学株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 藤田 孝

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株  
式会社四日市総合研究所内

(72) 発明者 佐野 博成

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株  
式会社四日市総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレン系樹脂組成物およびその製造法

(57) 【要約】

【課題】 高剛性でかつ高耐熱性を有するポリプロピレン系樹脂の層状珪酸塩との複合材料の提供。

【解決手段】 プロピレン単独重合体又はプロピレンとエチレン及び／又は炭素数4～12の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体99.9～90重量%と層状珪酸塩0.1～10重量%からなるポリプロピレン系樹脂組成物であって、該層状珪酸塩が直径0.5 $\mu$ m以下で分散しているポリプロピレン系樹脂組成物及び立体規則性重合触媒及び層状珪酸塩の存在下、プロピレン又はプロピレンとエチレン及び／又は炭素数4～12の $\alpha$ -オレフィンを重合させ前記樹脂組成物を製造する方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロピレン単体重合体又はプロピレンとエチレン及び／又は炭素数4～12の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体99.9～90重量%と層状珪酸塩0.1～10重量%からなるポリプロピレン系樹脂組成物であって、該層状珪酸塩が直径0.5 $\mu$ m以下で分散していることを特徴とするポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項2】 該層状珪酸塩が直径0.5 $\mu$ m以下かつ層の数が2～25の範囲で分散していることを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 立体規則性重合触媒及び層状珪酸塩の存在下、プロピレン又はプロピレンとエチレン及び／又は炭素数4～12の $\alpha$ -オレフィンを重合させる、プロピレン単体重合体又はプロピレンとエチレン及び／又は炭素数4～12の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体99.9～90重量%と層状珪酸塩0.1～10重量%からなり、該層状珪酸塩が直径0.5 $\mu$ m以下で分散しているポリプロピレン系樹脂組成物の製造法。

【請求項4】 予め層間距離が拡大された層状珪酸塩を使用することを特徴とする請求項3記載の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリプロピレン系樹脂組成物およびその製造法に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、層状珪酸塩の分散性が著しく改良され、成形品表面の傷つき性、剛性、耐熱特性、等が良好なポリプロピレン系樹脂組成物に関するものである。本発明で提供される樹脂組成物は、自動車、家電、電子機器、などの部品等を成形するのに有用である。

【0002】

【従来の技術】ポリオレフィン材料の高耐熱化、高弾性化に対する市場の要求は近年ますます高まっている。これに対処するためにポリオレフィンに各種フィラーを含有させ複合化することは有力な手段であり、種々検討されている。また、プロピレン系重合体に層状珪酸塩を混練により分散させた組成物として、特開昭51-136735号、同58-222132号、同63-150343号各公報、等が知られているが、高弾性率、高耐熱性等を達成する為に層状珪酸塩を高配合量とする必要があり、一方、これらの組成物においては層状珪酸塩が凝集して分散しているなどの為、未だ必ずしも満足できるものではない。

【0003】一方、層状珪酸塩を均一微細分散させる方法として、種々の検討が為されている。例えば特開平6-41346号公報には、無機層状物質を膨潤分散させた有機分散液とビニル系高分子化合物を溶解させた有機溶液とを混合させたのち、脱溶媒することにより無機層状物質が均質分散した組成物が得られるとの記載がある。しかしながら、この方法では溶媒に分散させ、脱溶媒を行うという工程が必要であり、製造コスト面で必ず

しも有利とは言えない。また、重合時の添加剤として粘土鉱物を用いる方法（例えば特開平5-301917号公報等）も報告されているが、重合活性を高くすることを目的とするものであり、本発明の目的に達するものではない。

【0004】さらに特公平7-30252号公報には、粘土鉱物をポリメチルメタクリレート、ポリスチレン等のビニル系高分子に分子状に分散（層厚さが7～12Åで層間距離が30Å以上）させた複合材料およびその製法の記載があるが、得られた複合材料の剛性、耐熱性等が不十分なものである。これは、層状珪酸塩を一層一層分離して分子状に分散させることによりラミネート構造を形成し、等方的な高い弾性率を発現させるとされるカードハウス構造をかえて形成しにくくなる〔粘土科学、30巻（2）、143～147（1990）〕ことによっているものと考えられる。また、層状珪酸塩が一層一層分離して分子状に分散されることにより、高い弾性率を持つであろう層状珪酸塩一層が、歪曲し、本来期待するほどの弾性率は得られない。また、重合工程において層間にユニット分子を結合させ重合を行うとの記載があるが、このことにより、完全に一層一層が分離して分子状に分散してしまい、上記のような不都合が生じるものと考えられる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記問題を解決する高剛性でかつ高耐熱性を有するポリプロピレン系樹脂の層状珪酸塩との複合材料を提供することを目的とし、層状珪酸塩の分散状態について種々検討を行い本発明を完成した。

30 【0006】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、第1にプロピレン単体重合体又はプロピレンとエチレン及び／又は炭素数4～12の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体99.9～90重量%と層状珪酸塩0.1～10重量%からなるポリプロピレン系樹脂組成物であって、該層状珪酸塩が直径0.5 $\mu$ m以下で分散していることを特徴とするポリプロピレン系樹脂組成物を、第2に、立体規則性重合触媒及び層状珪酸塩の存在下、プロピレン又はプロピレンとエチレン及び／又は炭素数4～12の $\alpha$ -オレフィンを重合させる、プロピレン単体重合体又はプロピレンとエチレン及び／又は炭素数4～12の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体99.9～90重量%と層状珪酸塩0.1～10重量%からなり、該層状珪酸塩が直径0.5 $\mu$ m以下で分散しているポリプロピレン系樹脂組成物の製造法を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明において用いられる層状珪酸塩は、珪酸マグネシウムまたは珪酸アルミニウムの層から形成されるフィロ珪酸塩鉱物を例示することができる。具体的にはモンモリロナイト、サポナイト、バイデ

ライト、ノントロナイト、ヘクトライト、スティブンサイト等のスメクタイト系粘土鉱物やバーミキュライト、ハロイサイト等を例示することができ、これらは天然のものであっても、合成されたものであっても良い。これらの中でモンモリロナイトをはじめとするスメクタイト系粘土鉱物が好ましく、有機溶剤中で分散し易いように処理を施す場合はモンモリロナイトが最も好ましい。この層状珪酸塩成分は、本発明組成物に対し優れた剛性、耐熱性を付与する成分である。この層状珪酸塩は、アスペクト比が3~1000の範囲の層状珪酸塩であるのが好ましい。

【0008】この層状珪酸塩は、本発明組成物中に於ける分散構造が上記層状珪酸塩層の局所的な塊（直径0.5μmを越える塊）を形成せず、通常直径0.5μm以下、好ましくは直径0.4μm以下で分散している。また、本発明においては、平均的に20Å（オングストローム）以上の層間距離を有する層状珪酸塩を使用するのが好ましい。ここで、層間距離とは、珪酸塩層の平板の重心間の距離を言う。また、分散は、組成物の超薄切片の透過型電子顕微鏡観察において、珪酸塩層の一枚一枚が、もしくは平均的に重なりが50層以下の多層物が平行に、またはランダムに、もしくは平行とランダムが混在した状態で直径0.5μm以上の局所的な塊を形成することなく観察される状態を言う。

【0009】本発明においては、層状珪酸塩が直径0.5μm以下で分散していることが必要であるが、剛性、耐熱性等を更に向上させるのに、分散した層状珪酸塩の層の数が2~25、更には2~20で分散しているのが好ましい。層の数は、前記の組成物の超薄切片の透過型電子顕微鏡観察により測定できる。本発明の樹脂組成物は、立体規則性重合触媒及び層状珪酸塩の存在下、プロピレン又はプロピレンとエチレン及び／又は炭素数4~12のα-オレフィンを重合させることにより製造されるが、上述の層状珪酸塩の分散を得るために、層状珪酸塩の層間距離を予め拡大しておくのが好ましい。

【0010】層状珪酸塩の層間距離を予め拡大することは、層状珪酸塩を水中に分散させ、更にこれに陽イオン性界面活性剤を添加する処理によって行える。ここで用いられる陽イオン性界面活性剤としては、例えば $R^1R^2R^3N^+X^-$ で表わされる第四級アンモニウム塩がある。ここで、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれ同一でも異っていてもよく、炭素数1~30の飽和又は不飽和炭化水素基である。具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、等の飽和脂肪族炭化水素基、ラウリル、オレイル、等の不飽和脂肪族炭化水素基、フェニル、ベンジル、等の芳香族炭化水素基、がある。 $X^-$ としては、例えば $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $OH^-$ 、 $CH_3COO^-$ 等の陰イオ

ンがある。

【0011】具体的な陽イオン性界面活性剤としては、トリメチルステアリルアンモニウムクロリド、ジメチルジステアリルアンモニウムクロリド、トリオクチルメチルアンモニウムクロリド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド、等がある。陽イオン性界面活性剤の使用量は、層状珪酸塩100gに対し0.01~1g、好ましくは0.1~0.5gである。層状珪酸塩を分散させる水の使用量は、層状珪酸塩の5重量倍以上、通常1000重量倍以下、好ましくは10重量倍以上100重量倍以下である。

【0012】上記層状珪酸塩の層間距離を予め拡大する処理は、5~80℃、好ましくは室温~50℃程度の温度で、1分~10時間、好ましくは5分~3時間程度、好ましくは攪拌下に行われる。上記処理は、攪拌を停止した状態で沈殿物等が無い状態で好ましくは行われ、さらには分散した層状珪酸塩が肉眼による目視で透明であることが好ましい。上記処理後、層状珪酸塩を分離、回収して、室温~120℃程度の温度で、常圧又は減圧下に10分~5時間程度乾燥して、使用する。層状珪酸塩の層間距離は、処理前の層間距離に対して1.1倍以上拡大されていることが望ましい。

【0013】層状珪酸塩は、重合して得られたポリプロピレン系樹脂組成物中に0.1~10重量%、好ましくは0.5~10重量%、より好ましくは1~10重量%となる様に重合反応槽に供給してもよいし、後述する立体規則性触媒を構成するチタン含有固体成分調製時に添加してもよい。従って、プロピレン単独重合体又はプロピレンとエチレン及び／又は炭素数4~12のα-オレフィンとの共重合体は、本発明の樹脂組成物中に99.9~90重量%、好ましくは99.5~90重量%、より好ましくは99~90重量%含有される。

【0014】いずれにしても、得られたポリプロピレン系樹脂組成物中に、上記範囲の配合量で層状珪酸塩が含有されていることが、目的とする樹脂組成物の機械的強度及び耐熱性等の点で必要である。本発明で使用する立体規則性触媒は、公知のチタン含有固体成分および有機アルミニウム化合物成分からなるチーグラ触媒である。ここで「からなる」ということは、挙示の成分（すなわち、チタン含有固体成分および有機アルミニウム化合物成分）のみからなるものの他に、合目的的な補助成分（第三成分）を含むものをも意味するものである。

【0015】＜チタン含有固体成分＞本発明で使用する触媒のチタン含有固体成分は、本発明の効果が認められる限り任意のものであり得る。その代表的なものとしては例えば $TiCl_4$ 、化合物であって、H<sub>2</sub>還元のもの、金属アルミニウム還元のもの、有機アルミニウム還元のもの等、種々の $TiCl_4$ 、化合物がある。また上記の $TiCl_4$ 、化合物に機械的な粉碎を加えたものでもよい。また $TiCl_4$ 、等を有機アルミニウムで還元した $TiCl_3$

$$\text{Cl}, \text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4, \text{Ti}(\text{O}-n\text{C}_2\text{H}_5)_4, \text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_4\text{H}_9)_4, \text{Ti}-(\text{O}-n\text{C}_2\text{H}_5)_3, \text{Ti}(\text{O}-n\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{Ti}[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_5]_2$$
 等がある。

【0019】また、 $TiX'$ 、(ここで、 $X'$  はハロゲンを示す)に後述する電子供与体を反応させた分子化合物を用いることもできる。そのような分子化合物の具体例としては、 $TiCl_4 \cdot CH_3COCH_3$ 、 $H_2$ 、 $TiCl_4 \cdot CH_3CO$ 、 $C_2H_4$ 、 $TiCl_4 \cdot C_2H_5NO_2$ 、 $TiCl_4 \cdot CH_3COCl$ 、 $TiCl_4 \cdot C_2H_5COCl$ 、 $TiCl_4 \cdot C_2H_5CO_2C_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot ClCOC_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot C_2H_5O$ 等がある。

【0020】これらのチタン化合物の中でも好ましいものは、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、等である。また、一般式 $\text{Ti}(\text{OR}^1)_m \cdot \text{X}^2$ 。(ここで、 $\text{R}^1$ は炭化水素残基であり、好ましくは炭素数1~10程度のものであり、 $\text{X}^2$ はハロゲンを示し、 $m$ は $0 < m \leq 3$ の数を示す)で表される化合物をあげられる。具体例としては、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{TiBr}_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、等があげられる。

【0021】さらに、ジシクロペンタジエニルジクロロチタニウム、ジシクロペンタジエニルジメチルチタニウム、ビスインデニルジクロロチタニウム等のチタノセン化合物の使用も可能である。この固体成分中に含まれるハロゲンは、上述のマグネシウム及び（又は）チタンのハロゲン化合物から供給されるのが普通であるが、他のハロゲン源、アルミニウムのハロゲン化物やケイ素のハロゲン化物、リンのハロゲン化物といった公知のハロゲン化剤、から供給することもできる。

【0022】触媒成分中に含まれるハロゲンはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素またはこれらの混合物であってもよく、特に塩素が好ましい。本発明に用いられる固体成分は、上記必須成分の他に  $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ 、等のケイ素化合物、メチルヒドロジエンポリシロキサン等のポリマーケイ素化合物、 $\text{Al}(\text{O}-i\text{-iso-C}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{AlBr}_3$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Cl}$ 等のアルミニウム化合物および  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{B}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 、等のホウ素化合物、 $\text{WCl}_6$ 、 $\text{WCl}_5$ 、 $\text{WI}_5$ 、等のタングステン化合物及び  $\text{MoCl}_5$ 、 $\text{MoBr}_5$ 、等のモリブデン化合物、等の他成分の使用も可能であり、これらがケイ素、アルミニウム、ホウ素、タングステン及びモリブデン等の成分として固体成分中に残存することは差しつかえない。

【0023】さらにこの固体成分を製造する場合に、電子供与体を内部ドナーとして使用することもできる。この固体成分の製造に利用できる電子供与体（内部ドナ

一)としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸又は無機酸類のエステル類、エーテル類、酸アミド類、酸無水物類のような含酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネートのような含窒素電子供与体等を例示することができる。

【0024】より具体的には、(イ)メタノール、エタノール、プロパノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数1ないし18のアルコール類、(ロ)フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、クミルフェノール、ノニルフェノール、ナフトールなどのアルキル基を有してよい炭素数6ないし25のフェノール類、(ハ)アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノンなどの炭素数3ないし15のケトン類、(ニ)アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トリアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2ないし15のアルデヒド類、(ホ)酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、酢酸セロソルブ、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、ステアリン酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサノールカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、安息香酸セロソルブ、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、γ-ブチロラクトン、α-バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチレンなどの炭素数2ないし20の有機酸エステル類、

【0025】(ヘ)ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、フェニルトリエトキシシランなどのケイ酸エステルのような無機酸エステル類、(ト)アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリド、塩化フタロイル、イソ酸化フタロイルなど炭素数2ないし15の酸ハライド類、(チ)メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素数2ないし20のエーテル類、(リ)酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイル酸アミドなどの酸アミド類、(ヌ)メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリブチルアミン、ボベリジン、トリベンジルアミン、アニリン、ピリジン、ピコリ

ン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類、(ル)アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリルなどのニトリル類、などを挙げることができる。これらの電子供与体は、二種以上用いることができる。

【0026】これらの中で好ましいのは有機酸エステル及び酸ハライドであり、特に好ましいのはフタル酸エステル、酢酸セロソルブエステル及びフタル酸ハライドである。上記各成分の使用量は本発明の効果が認められる限り任意のものであり得るが、一般的には次の範囲が好ましい。チタン化合物の使用量は、使用するマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で $1 \times 10^{-4} \sim 1000$ の範囲内がよく、好ましくは0.01~10の範囲内である。ハロゲン源としてそのための化合物を使用する場合は、その使用量はチタン化合物および(または)マグネシウム化合物がハロゲンを含む含まないにかかわらず使用するマグネシウムの使用量に対してモル比で $1 \times 10^{-2} \sim 1000$ の範囲内がよく、好ましくは0.1~100の範囲内である。

【0027】ケイ素、アルミニウム、ホウ素、タングステンおよびモリブデン化合物の使用量は、上記のマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で $1 \times 10^{-4} \sim 1000$ の範囲内がよく、好ましくは0.001~1の範囲内である。電子供与性化合物の使用するときのその使用量は上記のマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で $1 \times 10^{-3} \sim 10$ の範囲内がよく、好ましくは0.01~5の範囲内である。

【0028】<有機アルミニウム化合物>本発明のチーグラ触媒を構成する有機アルミニウム化合物の具体例としては $R^1_r \dots A1X^s$ 、または $R^1_r \dots A1(O$

$R^1$ )、(ここで $R^1$ および $R^1$ は同一または異なってもよい炭素数1~20程度の炭化水素残基または水素原子、 $R^1$ は炭素数1~20程度の炭化水素残基、 $X^s$ はハロゲン、 $r$ および $s$ はそれぞれ $0 \leq r < 3$ 、 $0 < s < 3$ の数である)で表されるものがある。具体的には、(イ)トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、などのトリアルキルアルミニウム、(ロ)ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどのアルキルアルミニウムハライド、(ハ)ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド、(ニ)ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのアルミニウムアルコキシド、などがあげられる。

【0029】上記(イ)~(ハ)の有機アルミニウム化合物に上記(ニ)の有機金属化合物を併用することもできる。たとえば、トリエチルアルミニウムとジエチルア

ルミニウムエトキシドとの併用、ジエチルアルミニウムモノクロライドとジエチルアルミニウムエトキシドとの併用、エチルアルミニウムジクロライドとエチルアルミニウムジエトキシドとの併用、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムエトキシドとジエチルアルミニウムクロライドとの併用があげられる。有機アルミニウム化合物の使用量は重量比で（有機アルミニウム化合物）／（チタン成分）の比が0.1～1000、好ましくは1～100、の範囲である。

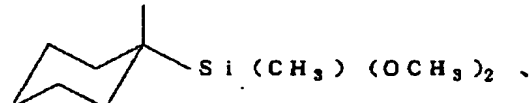
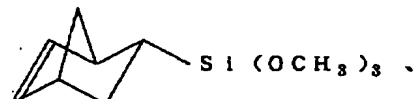
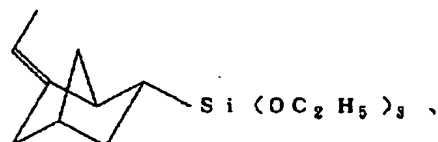
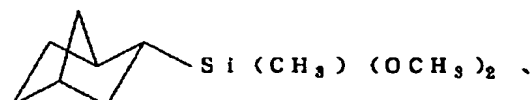
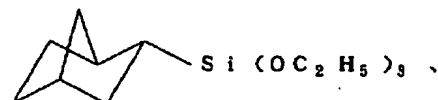
【００３０】本発明で用いられる立体規則性触媒は、上述のチタン含有固体成分および有機アルミニウム化合物成分に加えて、第三成分（外部ドナー）として有機ケイ素化合物、エーテル、有機酸エステルなどの電子供与性化合物を使用でき、特にケイ素化合物の使用が好ましい。本発明で用いられるケイ素化合物は、一般式  $R^n - Si(OR')_3$ 、 $Si(OR')_4$ 、 $Si(OR')_3R^n$ 、 $Si(OR')_2R^n$ 、 $Si(OR')R^n$ 、 $SiR^n$ （ここで、 $R^n$  および  $R'$  は同一もしくは異なる炭化水素基またはアルコキシ基であり、 $R^n$  は炭化水素基であり、 $n$  は  $1 \leq n \leq 3$  である）で表されるものである。このケイ素化合物は、前記式のケイ素化合物の複数種の混合物であってもよい。ここで  $R^n$  は分岐炭化水素基または環状脂肪族炭化水素基が好ましい。 $R^n$  が分岐炭化水素基である場合は、ケイ素原子に隣接する炭素原子から分岐しているものが好ましい。その場合の分岐基は、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基（たとえば、フェニル基またはメチル置換フェニル基）であることが好ましい。さらに好ましい  $R^n$  は、ケイ素原子に隣接する炭素原子、すなわち  $\alpha$  位炭素原子が２級または３級の炭素原子であるものである。とりわけ、ケイ素原子に結合している炭素原子が３級のものが好ましい。 $R^n$  が分岐炭化水素基である場合の炭素数は通常３～２０、好ましくは４～１０である。また、 $R^n$  が環状脂肪族炭化水素基である場合の炭素数は通常４～２０、好ましくは５～１０である。 $R'$  は  $R^n$  と同一もしくは異なる炭化水素基またはアルコキシ基が好ましく、炭素数１～２０、好ましくは１～１０の炭化水素基あるいはアルコキシ基である。 $R'$  は炭素数１～２０、好ましくは１～１０の炭化水素基あるいはアルコキシ基である。

【0031】本発明で利用できるケイ素化合物の具体例は、下記の通りである。(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CSi(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CSi(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CSi(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CSi(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CSi(n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CHSi(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

CSi(CH<sub>3</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), (CH<sub>3</sub>), CSi(OCH<sub>3</sub>), (CH<sub>3</sub>), CSi(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), (CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CHSi(OCH<sub>3</sub>), (CH<sub>3</sub>), CH(CH<sub>3</sub>), CSi(CH<sub>3</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), ((CH<sub>3</sub>), C)Si(OCH<sub>3</sub>), (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>), CSi(OCH<sub>3</sub>), (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>), CSi(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), (CH<sub>3</sub>), CSi(OC(CH<sub>3</sub>))(OCH<sub>3</sub>), ((CH<sub>3</sub>), CH), Si(OCH<sub>3</sub>), ((CH<sub>3</sub>), CH), Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), Si(OCH<sub>3</sub>), (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>)Si(OCH<sub>3</sub>), (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>), CHCH<sub>3</sub>)Si(OCCH<sub>3</sub>), (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>), (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), Si(OCH<sub>3</sub>), (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>), CHCH<sub>3</sub>)Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), ((CH<sub>3</sub>), CHCH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>)CHSi(OCH<sub>3</sub>), ((CH<sub>3</sub>), CHCH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>), CHSi(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), HC(CH<sub>3</sub>), C(CH<sub>3</sub>), Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>), HC(CH<sub>3</sub>), C(CH<sub>3</sub>), Si(CH<sub>3</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), HC(CH<sub>3</sub>), Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), (CH<sub>3</sub>), CSi(OCH(CH<sub>3</sub>))(OCH<sub>3</sub>), (CH<sub>3</sub>), CSi(OC(CH<sub>3</sub>))(OCH<sub>3</sub>),

【0032】

【化1】



【0033】等を挙げることができる。さらに、本発明で  
使用できるエーテルとして、1, 3-ジエーテル類が

好ましく、特に2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジシクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ビス(シクロヘキシルメチル)-1, 3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-イソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-s-ブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジフェニル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-シクロペンチル-2-イソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパンが好ましく用

【0034】本発明においては、プロピレン又はプロピレンとエチレン及び/又は炭素数4~12の $\alpha$ -オレフィンを重合させるが、炭素数4~12の $\alpha$ -オレフィンとしては、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン等が例示できる。プロピレンは単独重合でもプロピレンとエチレン及び炭素数4~12の $\alpha$ -オレフィンの1種あるいは2種以上を共重合することも可能であり、共重合体はプロピレンのランダム共重合体、プロピレン・エチレンブロック共重合体、等として製造される。

【0035】プロピレンまたはプロピレンとエチレン及び/又は $\alpha$ -オレフィンを重合する方法は公知の方法で行う。例えば、通常の溶媒を使用するスラリー重合、溶液重合、実質的に溶媒を用いない液相無溶媒重合または気相重合法にも適用することが出来る。スラリー重合法において用いられる溶媒としては、ヘキセン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン等の芳香族ハロ炭化水素等の単独あるいは混合物が用いられる。また、重合様式は、一般に室温~200℃程度、好ましくは50~150℃、特に好ましくは60~100℃であり、重合圧力は一般に常圧~50 kg/cm<sup>2</sup> G、好ましくは2~30 kg/cm<sup>2</sup> Gである。該重合の際には分子量調節剤として補助的に水素を用いることもできる。

【0036】

【実施例】以下に実施例、比較例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。以下の実施例、比較例において各種物性および特性は、次の様に測定した。

(1) 層状珪酸塩含量

重合パウダーおよび成型品を(株)島津製作所製TGA-DTA測定器にて室温から700℃まで昇温速度10℃/min. にて測定し、270℃から550℃の間の重量減少分をポリマー重量とし、550℃における重量を層状珪酸塩重量として重量分率を算出した。

【0037】(2) 粘弾性スペクトルおよび剪断弾性率

レオメトリックス社製メカニカルスペクトロメーターにより測定し温度25℃における剪断弾性率の値を読みとった。

(3) 熱変形温度

JIS-K-7207(4.6 kg/cm<sup>2</sup>)に準拠して測定した。

(4) 傷つき性

百円硬貨引き試験により目視判定を行い○、×で評価した。

【0038】(5) 重量平均分子量およびQ値(Mw/Mn)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにて測定した。

(6) 層状珪酸塩の組成物中での分散

組成物の成型品の超薄切片を作成し、透過型電子顕微鏡で観察し目視判定した。その判定基準は、①=0.1μm以上の粒塊確認されず、かつ該粒塊中の層状珪酸塩層の重なりが10層以下。×=0.5μm以上の粒塊が観察される。尚、組成物の成形はレオメトリックス社製ミニマックス小型成型機を用い各種物性測定に供する試験片を作成した。

【0039】実施例1

市販のモンモリロナイト(Aldrich社製、Montmorillonite K10)100gを蒸留水1000gに分散させ1規定の苛性ソーダを10ml加え、沈殿物を取り除き精製した後、東京化成(株)製トリメチルステアリルアンモニウムクロリドを200mg加え、得られた沈殿物を乾燥し親油化モンモリロナイトを45g得た。

【0040】得られた親油化モンモリロナイト15gと塩化マグネシウム5gおよびフタル酸ジブチル2mlをボールミルにより48時間粉碎混合し、トルエン50mlを加え、スラリーとした。粉碎物10gに次いでTiCl<sub>4</sub>50mlを加え、100℃で2時間接触させた。接触終了後、n-ヘプタンで十分に洗浄し、チタン含有固体成分とした。

【0041】<プロピレンの重合>十分に精製したオートクレーブに精製トルエンを500ml、上記のチタン含有成分を2g、有機アルミニウム成分としてトリエチルアルミニウムを1g、第三成分として(t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を0.3g導入し、70℃でプロピレンの重合を2時間行った。重合圧力は1 kg/cm<sup>2</sup>、プロピレン中のH<sub>2</sub>濃度は2体積%であった。重合終了後、プロピレンをバージしてエタノールを加え、得られたポリマースラリーを濾過により分離し乾燥した。11.4gの組成物のパウダーが得られた。こうして得られた重合パウダーに酸化防止剤チバガイギー社製商品名IRGANOX1010を0.5部加え、カスタムサイエンティフィックインスツルメンツ社製ミニマックス小型成形機に導入して、220℃にて成



形を行い組成物の試験片を得た。得られた組成物の諸性質を表1に示す。

【0042】実施例2

市販の親油化有機処理合成モンモリロナイト（コープケミカル社製STN）を用いて、実施例1と同様に得た組成物の諸性質を表1に示す。

比較例1

市販のポリプロピレン（三菱化学社製商品名MA-3U）の諸性質を表1に示す。

【0043】比較例2

市販のモンモリロナイト（Aldrich社製Montmorillonite K10）を混練により4.3\*

\*wt. %となるようにポリプロピレン（三菱化学社製商品名MA-3U）に配合したブレンド物の成型品を得た。このものの諸性質を表1に示す。

比較例3

市販の有機処理モンモリロナイト（コープケミカル社製STN）を混練により8.6wt. %ポリプロピレン（三菱化学社製商品名MA-3U）に配合したブレンド物の成型品を得た。このものの諸性質を表1に示す。実施例、比較例の比較より、機械的強度、熱変形温度等の特性に優れた組成物が得られた。

【0044】

【表1】

表 1

	モンモリロナイト含量 [wt. %]	25℃におけるヤング率E' [GPa]	熱変形温度 [℃]	傷つき性評価	重量平均分子量 (Mw)	Q 値 (Mw/Mn)	分散性判定
実施例1	8.8	2.38	128	○	$2.28 \times 10^5$	5.26	◎
実施例2	4.3	1.87	127	○	$2.58 \times 10^5$	5.63	◎
比較例1	0	1.70	116	×	$2.42 \times 10^5$	4.91	×
比較例2	4.3	1.61	125	×	$2.42 \times 10^5$	4.91	×
比較例3	8.8	1.85	125	×	$2.42 \times 10^5$	4.91	×

【0045】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、層状珪酸塩の分

散が良好で、剛性、耐熱性が高く、かつ成形物表面の傷つき性が良好なものである。